

**(12) NACH DEM VERTRÄG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG**

**(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro**



**(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. Juni 2004 (17.06.2004)**

PCT

**(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/050738 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 18/54, B22C 1/22 **(74) Anwalt:** WESTENDORP, Michael; Splanemann Reitzner Baronetsky Westendorp, Rumfordstrasse 7, 80469 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/013777

(22) Internationales Anmeldedatum: 5. Dezember 2003 (05.12.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 102 56 953.3 5. Dezember 2002 (05.12.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): ASHLAND-SÜDCHEMIE-KERN FEST GMBH [DE/DE]; Reisholzstrasse 16-18, 40721 Hilden (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GIENIEC, Antoni [DE/DE]; Heinrich-Heine-Str. 86, 40721 Hilden (DE). REHSE, Henning [DE/DE]; Goethestrasse 33, 42929 Wermelskirchen (DE). KOCH, Dieter [DE/DE]; Stintenberger Str. 37, 40822 Mettmann (DE). WEICKER, Günter [DE/DE]; Herzogstrasse 7, 42695 Solingen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SHAPED BODIES, PARTICULARLY CORES, MOLDS AND FEEDERS FOR USE IN FOUNDRY PRACTICE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FORMKÖRPERN, INSbesondere VON KERNEN, FORMEN UND SPEISERN FÜR DIE GIESSEREITECHNIK

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing shaped bodies, particularly cores, molds and feeders for use in foundry practice, comprising the following steps: a) producing a composition containing: i) at least one phenol resin in solid form; ii) at least one polyisocyanate, and; iii) at least one refractory material, whereby the composition is produced at a temperature that is lower than the melting temperature of the at least one phenol resin; b) shaping the composition to form a shaped body; c) increasing the temperature of the composition above the melting point of the at least one phenol resin in order to harden the mixture. The invention also relates to shaped bodies, particularly cores, molds and feeders for use in foundry practice, which can be obtained by said method, and to a composition such as one used in this method.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere von Kernen, Formen und Speisern in der Giessereitechnik, umfassend die folgenden Schritte: a) Herstellen einer Zusammensetzung, enthaltend; i) mindestens ein Phenolharz in fester Form; ii) mindestens ein Polyisocyanat, und iii) mindestens einen Feuerfeststoff, wobei die Zusammensetzung bei einer Temperatur hergestellt wird, die unterhalb der Schmelztemperatur des mindestens einen Phenolharzes liegt; a.) Ausformen der Zusammensetzung zu einem Formkörper; b) Erhöhen der Temperatur der Zusammensetzung über den Schmelzpunkt des mindestens einen Phenolharzes zur Aushärtung der Mischung. Weiter betrifft die Erfindung Formkörper, insbesondere Kerne, Formen sowie Speiser für die Giessereitechnik, die mit diesem Verfahren erhältlich sind, sowie eine Zusammensetzung, wie sie in diesem Verfahren verwendet wird.

WO 2004/050738 A1



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

PATENTANMELDUNGVerfahren zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere von Kernen, Formen und Speisern für die GießereitechnikBESCHREIBUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere von Kernen, Formen und Speisern in der Gießereitechnik, Formkörper, die mit diesem Verfahren erhalten wurden, sowie eine Zusammensetzung, wie sie in diesem Verfahren verwendet wird.

Solche Formkörper werden in zwei Ausführungen benötigt: als sogenannte Kerne oder Formen zur Herstellung von Gussstücken, und als Hohlkörper (sogenannte Speiser) zur Aufnahme von flüssigem Metall als Ausgleichsreservoir zur Verhinderung von schrumpfbedingten Gussfehlern während der Metallerstarrung. Die Mischungen für die Herstellung derartiger Formkörper enthalten ein feuerfestes Material, beispielsweise Quarzsand, dessen Körner nach

dem Ausformen der Formkörper durch ein geeignetes Bindemittel verbunden werden, um eine ausreichende mechanische Festigkeit der Gussform zu erreichen.

Die Formkörper müssen dabei verschiedene Anforderungen erfüllen. Beim Gießvorgang selbst müssen sie zunächst eine ausreichende Stabilität und Temperaturbeständigkeit aufweisen, um das flüssige Metall in die aus einem oder mehreren Formkörpern gebildete Hohlform aufzunehmen. Nach Beginn des Erstarrungsvorgangs wird die mechanische Stabilität der Form durch die erstarrte Metallschicht gewährleistet, die sich entlang der Wände der Hohlform ausgebildet hat. Das Material der Formkörper muss sich nun unter dem Einfluss der vom Metall abgegebenen Hitze in der Weise zersetzen, dass es seine mechanische Festigkeit verliert, also der Zusammenhalt zwischen einzelnen Körnern aus feuerfestem Material aufgehoben wird. Dies wird erreicht, indem sich beispielsweise das Bindemittel unter der Hitzeeinwirkung zersetzt. Nach dem Abkühlen wird das erstarrte Gussstück gerüttelt, wobei im Idealfall das Material der Formstücke wieder zu einem feinen Sand zerfällt, der sich aus den Hohlräumen der Metallform ausgießen lässt.

Bei den Verfahren zur Herstellung der genannten Formkörper unterscheidet man zwischen kalten und heißen Verfahren.

Bei den kalten Verfahren hat die Gashärtung eine dominierende Stellung eingenommen.

Bei der Gashärtung im Polyurethan-Cold-Box-Verfahren wird ein Zwei-Komponenten-System eingesetzt. Die erste Komponente besteht dabei aus der Lösung eines Polyols, meistens eines Phenolharzes. Die zweite Komponente ist die Lösung eines Polyisocyanates.

So werden gemäß der US 3,409,579 A die beiden Komponenten des

Polyurethanbinders zur Reaktion gebracht, indem ein gasförmiges tertiäres Amin nach der Formgebung durch das Formstoff-/Bindemittel-Gemisch geleitet wird.

Bei der Aushärtereaktion von Polyurethanbindern handelt es sich um eine Polyaddition, d.h. eine Reaktion ohne Abspaltung von Nebenprodukten wie z.B. Wasser. Zu den weiteren Vorteilen dieses Cold-Box-Verfahrens gehören gute Produktivität, Maßgenauigkeit der Formkörper sowie gute technische Eigenschaften (Festigkeiten, Verarbeitungszeit des Formstoff-/Bindemittelgemisches etc.).

Den erwähnten Vorteilen stehen jedoch auch gewisse Schwächen des Polyurethan-Cold-Box-Verfahrens gegenüber, beispielsweise Emissionen durch das als Katalysator verwendete Amin, das aufwändig abgesaugt und in einem Säurewäscher abgeschieden werden muss, und Emissionen durch verdampfende Lösemittel und Restmonomere bei der Kernherstellung bzw. vor allem bei der Kernlagerung.

Zu den heißhärtenden (heißen) Verfahren gehören das Hot-Box-Verfahren auf Basis von Phenol- oder Furanharzen, das Warm-Box-Verfahren auf Basis von Furanharzen, und das Croning-Verfahren auf Basis von Phenol-Novolak-Harzen.

Die heißhärtenden Verfahren haben seit Jahren ihre Position bei der Kernherstellung für die Gießereitechnik stabilisiert. Bei den ersten beiden Technologien - Hot-Box und Warm-Box - werden flüssige Harze mit einem latenten, erst bei erhöhter Temperaturen wirksamen Härter zu einer Formstoffmischung verarbeitet.

Beim Croning-Verfahren werden Formstoffe wie Quarz-, Chromerz-, Zirkonsande etc. bei einer Temperatur von ca. 100-160°C mit einem bei dieser Temperatur flüssigen Phenol-Novolak-Harz umhüllt. Als Reaktionspartner für die spätere Aushärtung wird Hexamethy-

lentetramin zugegeben.

Formgebung und Aushärtung finden bei den o.g. heißhärrenden Technologien in beheizbaren Werkzeugen statt, die auf eine Temperatur von bis zu 300°C aufgeheizt werden.

Für die Heißhärtung geeignete Bindemittel enthalten in der Regel Wasser, das bei der Aushärtung ausgetrieben werden muss. Da die Härtung chemisch gesehen eine Polykondensation darstellt, entsteht hierbei weiteres Wasser, das ebenfalls entfernt werden muss.

Zu den weiteren Nachteilen gehört die Abspaltung von Formaldehyd während der Aushärtung, besonders bei sogenannten Croningsanden, so dass auch bei diesen Verfahren nicht von Emissionsfreiheit gesprochen werden kann.

Bindemittel werden auch in anderen Systemen eingesetzt, bei welchen Partikel aus verschiedenen Materialien verbunden werden, um Formkörper mit bestimmten Eigenschaften zu erhalten. Diese Bindemittelsysteme eignen sich jedoch im Allgemeinen nicht für eine Verwendung zur Herstellung von Formstücken für die Gießereitechnik, da diese nicht die geforderten Eigenschaften, hohe thermische und mechanische Stabilität zu Beginn des Gießvorgangs sowie leichter Zerfall mit fortschreitendem Erstarren der Metallschmelze, aufweisen.

In der EP 0 022 215 A1 wird ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern auf Polyurethanbasis beschrieben. Dabei werden zunächst in einer ersten Reaktionsstufe Polyisocyanate mit Polyhydroxylverbindungen, beispielsweise Novolaken, in einem NCO/OH-Äquivalentverhältnis von 0,8 : 1 bis 1,2 : 1 zu einem festen, pulverisier- und schmelzbaren Produkt umgesetzt, das noch freie Isocyanat- und Hydroxylgruppen aufweist. Dieses Produkt wird

anschließend in einer zweiten Reaktionsstufe nach oder unter gleichzeitiger Formgebung durch Erhitzen auf 100 bis 250 °C zu einem vernetzten, nicht mehr schmelzbaren Formkörper ausgehärtet. Das Verfahren eignet sich insbesondere für die Herstellung von Formkörpern für die Elektroindustrie, wie z.B. Isolatoren, Schalterteilen, Umhüllungen für elektronische Bauteile, Transformatoren, Messwandlern oder auch von Bindemitteln für hitzevernetzbare Pulverlacke oder lösungsmittelhaltige Lacke zur Herstellung von Beschichtungen beliebiger Art. Das Verfahren eignet sich nicht zur Herstellung von Formkörpern für die Gießereitechnik, da die Formstücke nicht die erforderlichen Eigenschaften beim Zerfall unter Hitzeinwirkung aufweisen.

In der WO 00/36019 wird eine Bindemittelzusammensetzung für die Herstellung von Holzverbundwerkstoffen beschrieben. Die Holzschnitzel werden mit einer Bindemittelzusammensetzung vermischt, welche sich im Wesentlichen aus einem Polyphenylisocyanat und einem festen Resolharz zusammensetzt, und zum gewünschten Formkörper geformt. In den Beispielen wird die Polymerisation des Bindemittels ohne Zusatz eines Lösungsmittels durchgeführt. Durch die Verwendung von Holzschnitzeln ist die für Formkörper für die Gießereitechnik geforderte Temperaturstabilität nicht gegeben.

In der DE 21 43 247 A werden hitzhärtbare Formmassen zur Herstellung von Reibungskörpern beschrieben. Das polymere Bindemittel wird aus Phenoplasten hergestellt, welche vorpolymerisierte Isocyanatverbindungen enthalten. Zur Vorpolymerisation ist dabei den Isocyanatverbindungen zusätzlich ein Trimerisierungskatalysator beigegeben. Als Füllstoffe werden beispielsweise Asbest oder Metallocide genannt. Auch diese Schrift kann keine Anregung für Verbesserungen auf dem Gebiet der Formkörper für die Gießereitechnik geben, da die Reibungskörper unter starker Hitzeinwirkung nicht zerfallen sollen sondern im Gegenteil eine mög-

lichst hohe Beständigkeit aufweisen sollen.

In der EP 0 362 486 A2 werden Formstoffe beschrieben, welche ein körniges Material und ein Bindemittel umfassen. Die Formstoffe werden für die Herstellung von Formkörpern für die Gießereitechnik verwendet, beispielsweise für die Herstellung von Kernen und Speisern. Das Bindemittel umfasst einen Phenonovolak, dessen molares Verhältnis von Phenol zu Formaldehyd 1 : 0,25 bis 1 : 0,5 beträgt. Der Phenolnovolak wird in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und zur Herstellung des Formstoffs mit dem körnigen Material und einem Polyisocyanat vermischt. Nach der Formgebung werden die Formkörper durch Zugabe eines gasförmigen Katalysators ausgehärtet. Diese Schrift beschreibt eine Modifikation des Cold-Box-Verfahrens, wobei eine bestimmte Sorte von Phenolharzen eingesetzt wird. Dieses Verfahren führt jedoch zu den gleichen Nachteilen, wie oben beschrieben, nämlich einer Emission von Katalysator und Lösungsmitteln bei der Lagerung und einer starken Qualmentwicklung beim Gießen.

Die Probleme der Emissionen bei Herstellung, Lagerung und Einsatz insbesondere von Speisern sowie der mangelhafte Zerfall der Speisereste nach dem Abguss sind bereits seit längerem bekannt.

Keines der herkömmlichen Verfahren: Grünstandverfahren, CO₂-Begasungsverfahren, Filterschlickverfahren oder Cold-Box-Verfahren hat bislang den Ausschluss vorgenannter Problemfelder leisten können.

Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere von Kernen, Formen und Speisern in der Gießereitechnik, bereitzustellen, bei dem die Nachteile des Standes der Technik vermieden werden. Insbesondere sollten die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Formkörper minimale Emissionen und eine

geringe Gasabgabe und Kondensatbildung (Bildung von Crack-Produkten) während des Gießens sowie eine sehr gute Dimensionsstabilität zeigen.

Es wurde nun von den Erfindern überraschend gefunden, dass die bislang bei Herstellung, Lagerung und Einsatz von Formkörpern, insbesondere von Speisern entstehenden Emissionen, Dämpfe und der Qualm verringert oder ganz vermieden werden können und gleichzeitig ein optimaler Zerfall des Speiserrestes nach dem Abguss sichergestellt werden kann, indem eine Zusammensetzung auf Basis von festem Phenolharz, Polyisocyanat und einem Feuerfeststoff durch Erhitzen ausgehärtet wird. Dabei wird die Polyurethanreaktion, bei der es sich um eine Polyaddition handelt, durch Heißhärtung mindestens eines Phenolharzes in fester Form, vorzugsweise als Pulver, mit mindestens einem flüssigen oder festen Polyisocyanat durchgeführt.

Im einzelnen verläuft das Verfahren in der Weise, dass zunächst eine Zusammensetzung hergestellt wird, die zumindest die folgenden Bestandteile umfasst:

- i. mindestens ein Phenolharz in fester Form;
- ii. mindestens ein Polyisocyanat; und
- iii. mindestens einen Feuerfeststoff.

Phenolharz und Polyisocyanat bilden dabei das Bindemittel zum Binden der Körner des Feuerfeststoffs. Die Zusammensetzung wird bei einer Temperatur hergestellt, die unterhalb der Schmelztemperatur des mindestens einen Phenolharzes liegt.

Die genannten Bestandteile der Zusammensetzung werden in üblichen Verhältnissen eingesetzt. Bezogen auf die Gesamtmasse der Zusammensetzung bildet das aus Phenolharz und Polyisocyanat gebildete Bindemittel einen Anteil von weniger als 10 Gew.-%, vor-

zugsweise weniger als 8 Gew.-%, insbesondere bevorzugt weniger als 4 Gew.-%. Bei der Herstellung insbesondere von Kernen und Formen wird der Anteil des Bindemittels bevorzugt im Bereich von weniger als 2 Gew.-% gewählt, insbesondere bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 1,6 Gew.-%. Bei der Herstellung von Speisern können bei der Verwendung von massiven Feuerfeststoffen, wie Quarzsand oder Schamotte, die Bindemittelmengen in ähnlichen bzw. gleichen Mengen wie oben genannt eingesetzt werden. Werden Feuerfeststoffe mit geringer Dichte verwendet, insbesondere Mikrohohlkugeln, erhöht sich bezogen auf das Gewicht, der Anteil des Bindemittels. Bedingt durch die geringe Dichte dieser Mikrohohlkugeln werden Anteile des Bindemittels im Bereich von vorzugsweise weniger als 10 Gew.-%, insbesondere bevorzugt im Bereich von 6 bis 8 Gew.-% verwendet.

Massive Feuerfeststoffe, wie zum Beispiel Quarzsand, besitzen ein Schüttgewicht im Bereich von ungefähr 120 bis 200 g/100 ml. Bezogen auf das gesamte Gemisch ist das Bindemittel dann bevorzugt in Mengen von weniger als 4g/100 ml, insbesondere bevorzugt von weniger als 3 g/100 ml, und besonders bevorzugt in Mengen im Bereich von 1 bis 2,8 g/100 ml enthalten.

Werden Mikrohohlkugeln verwendet, weisen diese ein Schüttgewicht im Bereich von ungefähr 30 bis 50 g/100 ml auf. Dort werden dann entsprechend Bindemittelmengen verwendet, die bevorzugt im Bereich von weniger als 6 g/100 ml, insbesondere bevorzugt weniger als 4 g/100 ml, und insbesondere im Bereich von 1 bis 3,5 g/100 ml liegen. Die hier angegebene Bezugsgröße von 100 ml bezieht sich auf das Schüttvolumen.

Die Schüttdichte bzw. das Schüttvolumen wird in der Weise bestimmt, dass zunächst ein 100 ml Zylinder, der bei der 100 ml Marke abgeschnitten wurde, gewogen wird. Auf diesen Messzylinder wird dann ein Pulvertrichter aufgesetzt und das zu vermessende

Material, also z.B. der Feuerfeststoff oder die Zusammensetzung in einem Zug eingefüllt. Der Pulvertrichter wird dann abgenommen, sodass sich oberhalb der Öffnung des Messzylinders ein Konus aus dem zu vermessenden Material bildet. Mit Hilfe eines Spatels wird das überstehende Material abgestrichen, sodass der Messzylinder bündig bis zu seiner Oberkante gefüllt ist. Nachdem außen am Messzylinder anhaftendes Material entfernt wurde, wird der Messzylinder erneut gewogen. Nach Abzug des Gewichts des Messzylinders erhält man das Schüttgewicht pro 100 ml. Aus diesem lässt sich dann auch die Menge des Bindemittels, das in der Zusammensetzung pro 100 ml enthalten ist, berechnen.

Die bei einer Verwendung von Mikrohohlkugeln benötigte höhere Menge an Bindemittel erklärt sich ferner aus deren höherer spezifischer Oberfläche. So weisen massive Feuerfeststoffe, wie zum Beispiel Quarzsand, bevorzugt einen mittlern Korndurchmesser im Bereich von etwa 0,2 bis 0,4 auf, während der Durchmesser der Mikrohohlkügelchen meist um eine Zehnerpotenz niedriger ist, also im Bereich von etwa 0,02 bis 0,04 mm liegt.

Der restliche Anteil der Zusammensetzung auf 100 Gew.-% wird vom Feuerfeststoff gebildet. Enthält die Zusammensetzung weitere Bestandteile, geht deren Anteil zu Lasten des Feuerfeststoffs.

Als erste Komponente des Bindemittels wird somit ein festes Phenolharz oder auch eine Mischung aus zwei oder mehreren Phenolharzen verwendet. Zur Definition von Phenolharzen kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung beispielsweise auf die Literaturstelle Römpf Lexikon Chemie, 10. Auflage (1998), Seiten 3251-3253, verwiesen werden. Insbesondere entstehen Phenolharze bei einer Kondensationsreaktion in saurer und alkalischer Lösung aus Phenolen und Aldehyden, insbesondere Formaldehyd. Neben Phenol selbst sind zur Herstellung dieser Harze auch Homologe bzw. Derivate des Phenols, insbesondere seine Alkyl- (Kresole, Xyleno-

le, Butyl, Nonyl-, Octylphenol) und Aryl-Derivate (Phenylphenol), zweiwertige Phenole (Resorcin, Bisphenol A) und Naphthole geeignet.

Die aus Kondensationsreaktionen von Phenolen mit Aldehyden resultierenden Phenolharze können in die sogenannten Novolake und die sogenannten Resole eingeteilt werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können feste Novolake ebenso wie feste Resole eingesetzt werden. Novolake sind jedoch bevorzugt. So wurde im Rahmen der vorliegende Erfindung gefunden, dass bei der Verwendung von festen Novolaken in der Zusammensetzung besonders vorteilhafte Formkörper erhalten werden. Dies kann teilweise, ohne auf diesen Mechanismus beschränkt zu sein, darauf zurück zu führen sein, dass sich ein Teil der in Resolen vorhandenen Methylolgruppen unter der Einwirkung der zur Härtung benötigten Wärme unter Emission von Formaldehyd wieder abspalten kann. Die bedeutendste Aldehydkomponente zur Herstellung von Phenolharzen ist Formaldehyd in unterschiedlichsten Anbietungsformen (wässrige Lösung, Paraformaldehyd, Formaldehyd-abspaltende Verbindungen, etc.). Andere Aldehyde, z.B. Acetaldehyd, Benzaldehyd oder Akrolein) werden nur untergeordnet zur Herstellung von Phenolharzen verwendet. Jedoch ist auch die Verwendung von Ketonen als Carbonylverbindung denkbar.

Unter "festem Phenolharz" bzw. "Phenolharz in fester Form" wird erfindungsgemäß jedes Phenolharz verstanden, das bei den während der Herstellung der Zusammensetzung mit dem Phenolharz und dem Polyisocyanat angewandten Temperaturen, d.h. vor der Aushärtung bei erhöhten Temperaturen, in fester Form vorliegt. Vorzugsweise handelt es sich um ein Phenolharz, dessen Schmelzpunkt unterhalb etwa 120°C liegt, insbesondere zwischen etwa 60 und 110°C, besonders bevorzugt zwischen etwa 60 und 100°C.

Die zweite Komponente der Zusammensetzung ist mindestens ein

Polyisocyanat. Hierbei können alle Verbindungen mit mindestens zwei Isocyanatgruppen (Funktionalität ≥ 2) verwendet werden. Dies umfasst die aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Polyisocyanate. Wegen ihrer Reaktivität sind aromatische Polyisocyanate wie z.B. Diphenylmethandiisocyanat im Gemisch mit seinen höheren Homologen (sogenanntes polymeres MDI) bevorzugt. Besonders bevorzugt sind dabei Funktionalitäten zwischen 2 und 4, insbesondere zwischen 2 und 3.

Phenolharz und Polyisocyanat werden bezogen auf ihre reaktiven Hydroxy- bzw. Isocyanatgruppen bevorzugt in einem äquivalenten Verhältnis eingesetzt. Das Verhältnis der reaktiven Hydroxygruppen des Phenolharzes zu den Isocyanatgruppen des Polyisocyanats wird bevorzugt im Bereich von 0,8 : 1 bis 1,2 : 1 gewählt.

Als Feuerfeststoffe können an sich alle Feuerfeststoffe verwendet werden, die bei der Herstellung von Formkörpern für die Gießereitechnik üblich sind. Geeignete Feuerfeststoffe sind z.B. Quarzsand, Olivin, Chromerzsand, Zirkonsand, Vermiculit und künstliche Formstoffe wie z.B. Cerabeads oder Aluminiumsilikathohlkugeln (sog. Microspheres), die mit den oben beschriebenen Bindemitteln verfestigt werden können. Diese sowie weitere zusätzliche Komponenten können vor, während oder nach der Herstellung der Zusammensetzung, jedoch vor der Aushärtung der Zusammensetzung, auf übliche Weise zugegeben bzw. zugemischt werden.

Die Zusammensetzung wird bei einer Temperatur hergestellt, die unterhalb der Schmelztemperatur des mindestens einen Phenolharzes liegt. Es werden dabei übliche Mischverfahren verwendet. Beispielsweise können in einem Mischer zunächst Phenolharz und Feuerfeststoff innig vermischt werden und dann das Polyisocyanat zugegeben werden. Die Reihenfolge, in welcher die einzelnen Komponenten der Zusammensetzung vermischt werden, kann aber auch geändert werden.

Die oben beschriebenen Komponenten i bis iii können also gemäß einer Ausführungsform jeweils separat in einen Mischer gegeben werden, um die Zusammensetzung zu erhalten. Es ist aber auch möglich, zunächst den mindestens einen Feuerfeststoff mit dem Phenolharz zu vermischen, insbesondere den mindestens einen Feuerfeststoff mit dem Phenolharz zu umhüllen, sodass eine Mischung aus festem Feuerfeststoff und Phenolharz erhalten wird, aus welcher anschließend durch Zugabe des mindestens einen Polyisocyanats die Zusammensetzung hergestellt wird.

Dabei kann in der Weise vorgegangen werden, dass das Phenolharz aufgeschmolzen und dann mit dem mindestens einen Feuerfeststoff, der in körniger oder pulverförmiger Form vorliegt, vermischt wird. Dabei werden die Partikel des mindestens einen Feuerfeststoffs mit dem Phenolharz umhüllt. Anschließend wird die Mischung wieder unter den Erstarrungspunkt des Phenolharzes abgekühlt, sodass die Partikel des Feuerfeststoffs mit einer Hülle aus festem Phenolharz umgeben sind. Die weitere Verarbeitung erfolgt dann wie oben beschrieben. Es wird das Polyisocyanat zugegeben, wobei die Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur des mindestens einen Phenolharzes liegt, um die Zusammensetzung zu erhalten.

Die Zusammensetzung wird anschließend in die gewünschte Form gebracht. Auch hier werden für die Formgebung übliche Verfahren verwendet. Der Formkörper hat nun noch eine relativ geringe mechanische Stabilität. Zum Aushärten wird die Temperatur der Zusammensetzung über den Schmelzpunkt des mindestens einen Phenolharzes erhöht.

Die Aushärtung der Zusammensetzung bzw. der damit hergestellten Formkörper kann bei einer Temperatur von ca. 150-300°C, insbesondere bei ca. 170-270°C, besonders bevorzugt bei ca. 180-250°C

durchgeführt werden. Bei einer Temperatur, die über dem Schmelzpunkt des mindestens einen Phenolharzes liegt, schmilzt das feste Harz und geht als flüssige Komponente mit dem vorhandenen Polyisocyanat eine Additionsreaktion ein. Nun verläuft die Reaktion zwischen den beiden flüssigen Komponenten sehr rasch und führt, wie bei den bekannten heißhärtenden Verfahren, zur Aushärtung der Formkörper.

Bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunkts des mindestens einen Phenolharzes findet zwischen den Bindemittelkomponenten, d.h. dem Phenolharz und dem Isocyanat nur eine geringe Reaktion statt, d.h. die Verarbeitungszeit des Formstoff-/Bindemittelgemisches ist ausreichend lang, vorzugsweise mindestens einige Stunden nach Herstellung der Zusammensetzung, um es nach seiner Herstellung mit ausgezeichnetem Ergebnis zu Formkörpern verarbeiten zu können.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders auf dem Gebiet der Gießereitechnik sowohl zur Herstellung sogenannter Kerne oder Formen als auch zur Herstellung von Hohlkörpern, sogenannten Speisern.

Unter Kernen und Formen versteht man dabei Körper, mit deren Hilfe Innen- und Außenkonturen von Gussstücken ausgebildet werden. Sie bestehen aus Formstoffen (Formgrundstoffen) bzw. Feuerfeststoffen die mit einem Bindemittel verfestigt werden können.

Die Formkörper können auch als Speiser ausgeführt sein. Speiser stellen vom Prinzip her Hohlräume dar, die mit dem Formenhohlräum des Gussstückes verbunden sind, von der Gießströmung mit flüssigem Metall gefüllt werden und so bemessen und ausgebildet sind, dass der Erstarrungsmodul des Speisers größer ist als der des Gussstückes.

In der Gießereitechnik kann die Formgebung und Aushärtung, insbesondere der Formen, Kerne und Speiser, die die Zusammensetzung enthalten, in beheizten Werkzeugen erfolgen. Solche sind dem Fachmann geläufig.

Es ist möglich, die Speiser aus einer wärmeisolierenden und/oder wärmeabgebenden (exothermen) Masse zu fertigen. Die isolierende Wirkung erhält man durch die Verwendung von Feuerfeststoffen, die teilweise auch in Form von Fasern vorliegen können und die sich durch eine sehr geringe Wärmeleitfähigkeit auszeichnen. In neueren Entwicklungen der letzten Jahre haben sich auch Mikrohöhlkugeln auf Aluminiumsilikatbasis als sehr wirksam erwiesen. Beispiele solcher Mikrohöhlkugeln sind Extendospheres SG (PQ Corporation) und U-Spheres (Omega Minerals Germany GmbH) mit einem Aluminiumoxidgehalt von ca. 28 bis 33%, sowie Extendospheres SLG (PQ Corporation) und E-Spheres (Omega Minerals Germany GmbH) mit einem Aluminiumoxidgehalt von mehr als 40%. Exotherme Massen enthalten neben den Feuerfeststoffen noch oxidierbare Metalle wie z.B. Aluminium und/oder Magnesium, Oxidationsmittel wie z.B. Natrium- oder Kaliumnitrat sowie gegebenenfalls Fluorträger wie z.B. Kryolith. Sowohl isolierende als auch exotherme Gemische sind bekannt und z.B. in der EP 0 934 785 A1, der EP 0 695 229 B1 und der EP 0 888 199 B1 beschrieben.

Die oxidierbaren Metalle und die Oxidationsmittel werden in üblichen Mengen zugesetzt, wie sie beispielsweise auch in den genannten Patentveröffentlichungen beschrieben sind. Die Metalle bilden bezogen auf die Gesamtmasse der Zusammensetzung bevorzugt einen Anteil von 15 bis 35 Gew.-%. Das Oxidationsmittel bildet bevorzugt einen Anteil von 20 bis 30 Gew.-%. Die Anteile sind auch vom Molekulgewicht des Oxidationsmittels bzw. des oxidierbaren Metalls abhängig.

Die erfindungsgemäß verwendeten Polyisocyanate können auch,

falls nötig, in Lösemitteln gelöst werden. Als Lösemittel werden unpolare bzw. schwach polare Substanzen wie z.B. aromatische Lösemittel oder Fettsäureester verwendet. Stark polare Lösemittel, wie z.B. Ester oder Ketone, lösen den festen Novolak an und führen auch bei Raumtemperatur zu einer unerwünschten, drastischen Verkürzung der Verarbeitungszeit des Formstoff-/Bindemittelgemisches. Besonders bevorzugt wird jedoch die Abwesenheit von Lösemitteln in den Zusammensetzungen und den aus diesen hergestellten Formkörpern, insbesondere die Abwesenheit von Lösemitteln für das mindestens eine Phenolharz und die Abwesenheit von Lösungsmitteln für das mindestens eine Polyisocyanat, da hiermit überraschend gute Ergebnisse hinsichtlich der Eigenschaften der ausgehärteten Formkörper erzielt wurden.

Flüssige Isocyanate, besonders polymeres MDI, werden bevorzugt. Prinzipiell jedoch ist die Reaktion auch mit festen Isocyanaten, z.B. 1,5-Naphthalin-diisocyanat oder den ebenfalls festen sogenannten verkappten Isocyanaten, z.B. Desmodur AP stabil (Bayer AG), möglich. Die Aushärtung mit diesen Isocyanaten verläuft jedoch deutlich langsamer. Unter flüssigen Polyisocyanaten werden solche verstanden, die bei den während der Herstellung der Zusammensetzung mit dem Phenolharz und dem Polyisocyanat angewandten Temperaturen (insbesondere bei Raumtemperatur) d.h. vor der Aushärtung bei erhöhten Temperaturen, in flüssiger Form, vorliegen.

Das mindestens eine Phenolharz umfasst vorzugsweise einen Novolak, wobei der Schmelzpunkt des Phenolharzes bzw. Novolaks unterhalb von etwa 120°C, insbesondere zwischen etwa 60 und 110°C, besonders bevorzugt zwischen etwa 60 und 100°C liegt.

Die Aushärtung wird bevorzugt bei einer Temperatur von 150°C bis 300°C, insbesondere von 170°C bis 270°C, besonders bevorzugt von 180°C bis 250°C, durchgeführt.

Bevorzugt erfolgt die Aushärtung ohne Zusatz eines Katalysators. Bereits durch das Erhitzen der oben beschriebenen Zusammensetzung wird eine ausreichend hohe Vernetzungsgeschwindigkeit erreicht, um eine industrielle Herstellung der Formkörper zu ermöglichen.

Um die Geschwindigkeit, mit der die Formkörper ausgehärtet werden, weiter zu erhöhen, können der Zusammensetzung jedoch auch Katalysatoren in flüssiger oder fester Form zugesetzt werden. Dies können beispielsweise Amine und Metallverbindungen sein, wie sie aus der Polyurethan-Chemie als Katalysatoren bekannt sind. Beispiele geeigneter Aminverbindungen sind Tetramethylbutandiamin (TMBDA), 1,4-Diaza(2,2,2)bicyclooctan (DABCO) oder Dimethylcyclohexylamin. Die als Katalysator verwendeten Aminverbindungen sind bevorzugt schwerflüchtig und haben unter Normalbedingungen einen Siedepunkt, der höher als 150 °C, vorzugsweise höher als 200 °C liegt. Im Gegensatz zu Katalysatoren, die im Cold-Box-Verfahren verwendet werden und die einen niedrigen Siedepunkt von meist deutlich unter 100 °C aufweisen, bewirken diese hochsiedenden Amine keine bzw. nur äußerst geringe Emissionen in den fertig ausgehärteten Formkörpern. Der Zusammensetzung kann gemäß einer Ausführungsform der Erfindung auch ein fester Katalysator zur Beschleunigung der Aushärtung zugesetzt werden. Unter einem festen Katalysator wird dabei ein Katalysator verstanden, der bei Raumtemperatur in fester Form vorliegt. Besonders als Katalysator bevorzugt sind Verbindungen des Zinns, insbesondere organische Verbindungen des Zinns, wie z.B. Dibutylzinndilaurat (DBTL), Dibutylzinnoxid (DBTO), Zinndioctoat oder Diethylzinnchlorid. Unter diesen ist DBTL besonders bevorzugt.

Die festen und flüssigen Katalysatoren werden vorzugsweise in einer Menge von 0,01 - 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 - 8 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,2 - 6 Gew.-% der Zusammensetzung beige-

geben, wobei sich die Prozentangaben jeweils auf die Menge des Bindemittels bezieht, also auf die Summe des eingesetzten Phenolharzes und des Polyisocyanats. Die flüssigen Katalysatoren werden im Vergleich zu den festen Katalysatoren in geringeren Mengen eingesetzt. Hier ist meist eine Menge im Bereich von 0,01 - 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 - 0,5 Gew.-% ausreichend.

Diese festen und flüssigen Katalysatoren zeichnen sich durch eine sehr hohe Wirksamkeit aus. Um eine Dosierung zu erleichtern, können diese festen und flüssigen Katalysatoren daher mit einem inerten Lösungsmittel verdünnt werden. Unter einem inerten Lösungsmittel werden dabei Lösungsmittel verstanden, die mit dem Katalysator, dem Polyisocyanat und dem Phenolharz keine Reaktion eingehen und die das Phenolharz nicht oder in möglichst geringer Menge lösen. Geeignete Lösungsmittel sind aromatische Lösungsmittel, wie Toluol oder Xylol. Die Menge des Lösungsmittels wird möglichst gering gewählt, um einerseits eine genaue Dosierung des Katalysators zu ermöglichen und andererseits eine möglichst geringe Menge an restlichem Lösungsmittel in die Formkörper einzubringen. Vorzugsweise weisen die Lösungen eine Konzentration des Katalysators im Bereich von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-% auf.

Weiter kann die Zusammensetzung auch eine Carbonsäure enthalten, beispielsweise Salicylsäure oder Oxalsäure. Obwohl Säuren an sich als Inhibitoren bei der Herstellung von Polyurethanen wirken, wurde erstaunlicherweise gefunden, dass ein Zusatz von Carbonsäuren die Reaktion, d.h. die Aushärtung beschleunigt. Ohne von dieser Theorie gebunden zu sein, nehmen die Erfinder an, dass die Carbonsäuren den Schmelzpunkt oder die Schmelzviskosität des Phenolharzes erniedrigen. Die Carbonsäuren werden in Mengen zugegeben, wie sie bei den Katalysatoren angegeben sind.

Neben den bereits genannten Bestandteilen kann die Zusammenset-

zung auch noch andere übliche Bestandteile in üblichen Mengen enthalten. Die Verwendung von internen Trennmitteln, wie z.B. Calciumstearat, Siliconölen, Fettsäureestern, Wachsen, Naturharzen oder speziellen Alkydharzen, vereinfacht die Ablösung der Kerne von der Form. Die Lagerung der ausgehärteten Formkörper und ihre Beständigkeit gegen hohe Luftfeuchtigkeit kann durch Zugabe von Silanen verbessert werden.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Formkörper für die Gießereitechnik zeichnen sich durch eine geringe Emission von Schadstoffen aus. Da für die Herstellung der Formkörper vorzugsweise kein Lösungsmittel und kein gasförmiger Katalysator verwendet wird, treten während der Lagerung beispielsweise keine Amine aus, so dass keine entsprechenden Geruchsbelästigungen in Kauf genommen werden müssen. Außerdem tritt beim Gießvorgang selbst eine im Vergleich zu nach dem Cold-Box-Verfahren erhaltenen Formkörpern deutlich geringere Qualmentwicklung auf. Gegenstand der Erfindung sind daher auch Formkörper, insbesondere Kerne, Formen sowie Speiser für die Gießereitechnik, die nach dem oben beschriebenen Verfahren erhalten worden sind.

Diese Formkörper sind bevorzugt frei von Lösungsmitteln und/oder gasförmigen Katalysatoren.

Die erfindungsgemäßen Formkörper eignen sich für den Leichtmetallguss, insbesondere Aluminiumguss. Durch gasbildende Bindungssysteme nach dem Stand der Technik kommt es hierbei häufig zu Gasporositäten. Das in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthaltene organische Bindemittelsystem zeigt beim Gießen nur eine geringer Gas- und Kondensatbildung bei gleichzeitig sehr gutem Zerfall. Die oben beschriebenen Schwierigkeiten durch Gasporositäten lassen sich daher vermeiden oder zumindest deutlich verringern. Wegen ihrer guten Eigenschaften beim Zerfall eignen sich die Formkörper insbesondere als Kerne und Formen

beim Leichtmetallguss, insbesondere Aluminiumguss. Die Verwendung der erfindungsgemäßen Formkörper ist jedoch nicht auf den Leichtmetallguss beschränkt. Sie eignen sich generell zum Gießen von Metallen. Solches Metalle sind beispielsweise Buntmetalle, wie Messing oder Bronzen, sowie Eisenmetalle.

Weiter betrifft die Erfindung eine Zusammensetzung zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere von Kernen, Formen und Speisern, enthaltend mindestens

- a. ein festes Phenolharz,
- b. mindestens ein Polyisocyanat, und
- c. mindestens einen Feuerfeststoff.

Die einzelnen Komponenten entsprechen dabei den Komponenten, wie sie bei der Beschreibung des erfindungsgemäßen Verfahren erläutert wurden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält der Feuerfeststoff Mikrohohlkugeln, vorzugsweise auf Aluminiumsilikatbasis, insbesondere mit einem hohen Aluminiumoxidgehalt von mehr als etwa 40 Gew.-%, oder einem niedrigeren Aluminiumoxidgehalt von etwa 28 bis 33 Gew.-%.

Bevorzugt enthält die Zusammensetzung kein Lösungsmittel für das mindestens eine Phenolharz und/oder kein Lösungsmittel für das mindestens eine Polyisocyanat, und insbesondere fehlt jegliches Lösungsmittel.

Das mindestens eine Phenolharz umfasst bevorzugt einen Novolak, wobei vorzugsweise der Schmelzpunkt des Phenolharzes bzw. Novolaks zwischen etwa 60 und 120°C, insbesondere zwischen etwa 60 und 110°C, besonders bevorzugt zwischen etwa 60 und 100°C liegt.

Neben den genannten Bestandteilen kann die Zusammensetzung, wie

bereits beim erfindungsgemäßen Verfahren beschrieben, übliche Bestandteile enthalten. So kann für die Herstellung exothermer Speiser die Zusammensetzung auch oxidierbare Metalle sowie geeignete Oxidationsmittel enthalten. Außerdem kann die Zusammensetzung auch interne Trennmittel, feste und/oder flüssige Katalysatoren oder auch Carbonsäuren bzw. Mittel zur Erniedrigung des Schmelzpunktes des Phenolharzes enthalten.

Die in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere von Kernen, Formen und Speisern enthaltene Bindemittelmischung eignet sich allgemein zur Verbesserung der Formkörperfestigkeit, zur Verringerung der Heißdeformation der Formkörper, der Qualmentwicklung, der Gas- und Kondensatbildung, des Geruchs bei der Lagerung, zur Verbesserung der gießtechnischen Eigenschaften, insbesondere der Blattrippenneigung und Erosion beim Gießen, oder einer beliebigen Kombination der vorstehenden Eigenschaften. Insbesondere lässt sich durch diese Bindemittelzusammensetzung der Zerfall sowohl der Kerne und Formen als auch der Speiserreste nach dem Abguss verbessern.

Die Erfundung wird anhand der folgenden nicht-beschränkenden Beispiele näher erläutert:

Beispiele:

1. Herstellung und Prüfung der Formstoff-/Bindemittel-Gemische

1.1. Herstellung von Kernen mit Quarzsand

Für die Herstellung der Kerne für die Laborprüfung der sandtechnischen und gießtechnischen Eigenschaften wurde als Formstoff Quarzsand H 32 (Quarzwerke GmbH, Frechen) verwendet.

1.1.1. Cold-Box (Vergleichsbeispiel)

100 GT Quarzsand H 32

0,8 GT Isocure® 366 ¹

0,8 GT Isocure® 666 ¹

¹ Verkaufsprodukte der Firma ASK, Hilden

Isocure® 366: Benzyletherharz gelöst in einem Gemisch aus Estern, Ketonen und Aromaten;

Isocure® 666: Technisches Diphenylmethandiisocyanat, gelöst in Aromaten.

Zu 100 GT (Gewichtsteilen) Quarzsand H 32 werden nacheinander jeweils 0,8 GT Isocure® 366 und 0,8 GT Isocure® 666 zugegeben und in einem Labormischer mit 5 kg Nutzinhalt der Firma Vogel & Schemmann intensiv vermischt. Mit diesem Gemisch werden Prüfkörper (so genannte Georg-Fischer-Riegel mit den Maßen 150 mm x 22,36 mm x 22,36 mm) hergestellt, die durch Begasen mit Triethylamin (0,5 ml pro Prüfriegel, 2 bar Begasungsdruck, 10 Sek. Begasungszeit) ausgehärtet werden.

1.1.2. Warm-Box (Vergleichsbeispiel)

100 GT Quarzsand H 32

0,30 GT Hotfix® WB 220 ²

1,30 GT Kernfix® WB 185 ²

² Verkaufsprodukte der Firma ASK, Hilden;

Hotfix® WB 220: wässrige Lösung einer Sulfonsäure;

Kernfix® WB 185: Phenol/Harnstoff/Formaldehyd-Cokondensat, gelöst in Furfurylalkohol.

Zu 100 GT Quarzsand H 32 werden nacheinander 0,30 GT Hotfix® WB 220 und 1,30 GT Kernfix® WB 185 zugegeben und in einem Labormischer (vgl. oben) intensiv vermischt. Mit diesem Gemisch werden Prüfkörper (Georg-Fischer-Riegel, vgl. oben) hergestellt, die in beheizten Formen einer Kernschießmaschine H2 der Fa. Röper, Dülken, bei einer Temperatur von 220°C 30 Sek. ausgehärtet werden.

1.1.3. Polyurethan-Heißhärtung (erfindungsgemäß)

Als Harzkomponente wurden die in Tabelle I aufgeführten festen Phenolharze verwendet.

Tabelle I	Hersteller	Name
1.1.3.1.	Solutia Germany GmbH & Co. KG	Alnovol® PN 332
1.1.3.2.	Perstorp AB, Schweden	Peracit® 4018 F
1.1.3.3.	Bakelite AG	Bakelite® 0235 DP

Als Komponente 2 wurde Diphenylmethandiisocyanat (techn. MDI) mit der Funktionalität von ca. 2,7 der Bayer AG eingesetzt.

100 GT Quarzsand H 32

0,8 GT festes Phenolharz

0,8 GT techn. MDI

Zu 100 GT Quarzsand H 32 werden nacheinander 0,8 GT festes Phenolharz und 0,8 GT techn. MDI zugegeben

und in einem Labormischer (s.o.) intensiv vermischt. Mit diesem Gemisch werden Prüfkörper (s.o.) hergestellt, die in beheizten Formen bei einer Temperatur von 250°C 30 Sek. ausgehärtet werden.

1.1.4. Polyurethan-Heißhärtung unter Zusatz von Reaktionsbeschleunigern

1.1.4.1. Zugabe eines flüssigen Katalysators

Beispiel 1.1.3.1 wurde wiederholt, wobei der Sand/Bindermischung zusätzlich 0,08 Gewichtsteile einer 5-%igen Lösung von Dibutylzinndilaurat (DBTL) in einem aromatischen Lösungsmittel zugesetzt wurden. Dadurch konnte die Aushärtungszeit bei gleicher Härtungstemperatur wie in 1.1.3.1 um ca. 50 % verkürzt werden.

1.1.4.2. Zugabe von Salicylsäure

Beispiel 1.1.3.1 wurde wiederholt, wobei der Sand/Bindermischung zusätzlich 0,08 Gewichtsteile Salicylsäure zugesetzt wurden. Dadurch konnte die Aushärtungszeit bei gleicher Härtungstemperatur wie in 1.1.3.1 um ca. 50 % verkürzt werden.

1.1.4.3. Kombination von Reaktionsbeschleunigern

Beispiel 1.1.3.1 wurde wiederholt, wobei der Sand/Bindermischung zusätzlich 0,08 Gewichtsteile Salicylsäure und 0,08 Gewichtsteile eine 5-%igen Lösung von Dibutylzinndilaurat (DBTL) in einem aromatischen Lösungsmittel zugesetzt wurden. Dadurch konnte die Aushärtungszeit bei gleicher

Härtungstemperatur wie in 1.1.3.1 um ca. 70 % verkürzt werden.

1.2. Festigkeitsvergleich

Tabelle II gibt die Biegefestigkeiten der Kerne aus den Beispielen 1.1.1, 1.1.2 und 1.1.3 wieder, wobei Probekörper mit den Maßen 150 mm x 22,36 mm x 22,36 mm (sogenannte Georg-Fischer-Riegel) verwendet werden.

Tabelle II	Festigkeiten (24 h nach Kernherstellung)
Beispiel 1.1.1	650 N/cm ²
Beispiel 1.1.2	750 N/cm ²
Beispiel 1.1.3.1	800 N/cm ²
Beispiel 1.1.3.2	700 N/cm ²
Beispiel 1.1.3.3	750 N/cm ²

1.3. Vergleich der Heißdeformation

24 Std. alte Kerne mit den Maßen 150 x 22,36 x 11,18 mm wurden bei einer Temperatur von 150°C über 30 Min. mit einem Gewicht von 200 g, 400 g bzw. 600 g in der Mitte des Kerns belastet. Nach der Abkühlung der Kerne wurde die Deformation der Kerne gemessen.

Tabelle III	Belastung mit		
	200 g	400 g	600 g
Beispiel 1.1.1	0,34 mm	0,38 mm	1,2 mm
Beispiel 1.1.2	0,20 mm	0,24 mm	0,32 mm
Beispiel 1.1.3.1	0,04 mm	0,05 mm	0,08 mm
Beispiel 1.1.3.2	0,05 mm	0,05 mm	0,09 mm
Beispiel 1.1.3.3	0,03 mm	0,06 mm	0,07 mm

Es zeigt sich die überraschend geringe Heißdeformation der mit der erfindungsgemäßen Bindemittelmischung hergestellten Kerne gegenüber den nach bekannten Cold-Box oder Warm-Box-Verfahren hergestellten Kernen.

1.4. Vergleich der Qualmentwicklung

Die Qualmintensität wurde photometrisch nach einer ASK-Methode bestimmt. Dazu wurden 24 Std. alte Kerne mit den Maßen 30 mm x 22,36 mm x 22,36 mm in einem geschlossenen Tiegel 3 Minuten bei einer Temperatur von 650°C gelagert. Anschließend wurde der bei der thermischen Zersetzung des Binders entstandene Qualm mit Hilfe einer Vakuumpumpe durch eine Durchflussküvette gezogen und seine Intensität mit einem Spektralphotometer DR/2000 der Fa. Hach gemessen.

Tabelle IV	Qualmintensität
Beispiel 1.1.1	0,65
Beispiel 1.1.3.1	0,30
Beispiel 1.1.3.2	0,35
Beispiel 1.1.3.3	0,30

1.5. Vergleich des Geruchs bei Lagerung der Kerne

Nach 1.1 hergestellte Kerne wurden nach vorgegebenen Zeiten einer unabhängigen Geruchsbewertung durch drei Personen unterzogen. Das Ergebnis ist in Tabelle V wiedergegeben.

Tabelle V	Geruchsbeurteilung nach der Kernherstellung		
	5 Min.	2 Std.	24 Std.
Beispiel 1.1.1	stark nach Lösemittel und Amin	stark nach Lösemittel	stark nach Lösemittel
Beispiel 1.1.2	nach Formaldehyd	kaum wahrnehmbar	kaum wahrnehmbar
Beispiel 1.1.3.1	kaum wahrnehmbar	kaum wahrnehmbar	kaum wahrnehmbar
Beispiel 1.1.3.2	kaum wahrnehmbar	kaum wahrnehmbar	kaum wahrnehmbar
Beispiel 1.1.3.3	kaum wahrnehmbar	kaum wahrnehmbar	kaum wahrnehmbar

1.6. Vergleich der Neigung des Bindemittels zu Blattruppenbildung und Erosion beim Gießen

Für die gusstechnische Beurteilung wurden die Binde-

mittel aus Beispiel 1.1.1 und 1.1.3.1 herangezogen.
 Der Versuch wurde mit dem sogenannten Domkerntest
 (Gießereizentrum des Metallinstitutes T.N.O., Holland,
 Publikation 77, August 1960) durchgeführt. Es wurde
 Grauguss GG 25 bei einer Gießtemperatur von 1390-
 1410°C verwendet.

Die Bewertung erfolgte zwischen 1 (kein Gussfehler)
 und 10 (starke Gussfehler)

Das Ergebnis ist in Tabelle VI wiedergegeben.

Tabelle VI	Beispiel 1.1.1 (Cold-Box-Kerne)	Beispiel 1.1.3.1
geschlichtete Kerne, Blattrippen	5	2
geschlichtete Kerne, Erosion	1	1
ungeschlichtete Kerne, Blattrippen	10	3
ungeschlichtete Kerne, Erosion	5	5

Aus den Tabellen II - VI geht hervor, dass die Neuentwicklung die gewünschten Forderungen erfüllt:

- hohe Festigkeiten (Tabelle II)
- Absenkung der Heißdeformation (Tabelle III)
- Reduzierung der Qualmentwicklung im Vergleich zu Cold-Box-Kernen (Tabelle IV)
- Geruchsreduktion bei der Kernlagerung (Tabelle V)
- Verbesserung der gießtechnischen Eigenschaften gegenüber Cold-Box bezüglich der Blattrippenneigung

genüber Cold-Box bezüglich der Blattrippenneigung
(Tabelle VI)

1.7. Herstellung von Kernen mit keramischen Mikrohohlkugeln und exothermer Masse

Für die isolierenden Speiser wurden als Formstoff keramische Mikrohohlkugeln mit einem Gehalt an Al_2O_3 von ca. 30%, sogenannte U-Spheres der Firma Omega Minerals Germany GmbH (Norderstedt) eingesetzt.

Als exotherme Masse wurde folgende Zusammensetzung verwendet:

Aluminium (0,063 - 0,5 mm Körnung)	25%
Kaliumnitrat	22%
Mikrohohlkugeln (U-Spheres der	
Firma Omega Minerals Germany GmbH)	44%
Feuerfestzuschlag (Schamotte)	9%

Es können alternativ auch andere herkömmliche exotherme Massen verwendet werden, wobei beispielsweise auf die in der vorstehenden Beschreibung angegebenen Druckschriften sowie die in WO 00/73236 in den Beispielen angegebenen Zusammensetzungen verwiesen wird.

1.7.1. Formkörper mit Mikrohohlkugeln - isolierende Speiser

Für die Herstellung der röhrförmigen Formkörper mit den Maßen Ø 60 mm (Wandstärke 10 mm) x 150 mm wurde folgende Mischung eingesetzt:

100 GT Mikrohohlkugeln

4 GT festes Phenolharz - Alnovol PN 332

4 GT techn. MDI (s.o.)

Die Mischungsherstellung, Formgebung und Aushärtung erfolgte analog zu 1.1.3.

1.7.2. Vergleich von Qualmintensität und Qualmdauer

Die o.g. Formkörper (1.7.1) wurden in Furanharzformen eingebettet und mit flüssigem Aluminium (750°C) gefüllt. Nach dem Abguss wurde die Qualmentwicklung beobachtet und mit der Note 1 (kaum wahrnehmbar) bis 10 (sehr stark) bewertet. Gleichzeitig wurde die Qualmdauer gemessen.

Tabelle VII	Qualm-intensität	Qualmdauer
marktüblicher isolierender Faserspeiser Kalminex™ (Firma Foseco) mit organischen Bindemittel (thermisch gehärtetes Phenolresol)	7	12 Min.
Speiser (1.7.1) mit Novolak- / Polyisocyanat-Binder	4	3 Min.

1.7.3. Formkörper mit exotherm wirkendem Gemisch - exotherme Speiser

Für die Herstellung der rohrförmigen Formkörper mit den Maßen Ø 60 mm (Wandstärke 10 mm) x 150 mm wurde folgende Mischung eingesetzt.

100 GT exotherm wirkendes Gemisch
 4 GT festes Phenolharz - Alnovol PN 332
 4 GT techn. MDI

Die Mischungsherstellung und die Formgebung erfolgten analog zu 1.1.3

1.7.4. Vergleich von Zündzeit, Qualmintensität und Qualmdauer

Die o.g. Formkörper (1.7.3) wurden auf eine 1000°C heiße Platte gelegt, der Zündzeitpunkt gemessen und die Qualmentwicklung (Intensität und Dauer) beobachtet. Die Qualmintensität wurde mit den Noten 1 (kaum wahrnehmbar) bis 10 (sehr stark) bewertet.

o

Tabelle VIII	Zündzeit	Qualm-intensität	Qualmdauer
marktüblicher isolierender Fasserspeiser Kalmnex™ (Firma Foseco) mit organischem Bindemittel (thermisch gehärtetes Phenolresol)	1 Min.	7	5 Min.
Speiser (1.7.3) mit Novolak- / Polyisocyanat-Binder	1 Min.	5	3 Min.

Aus den Tabellen VII und VIII geht hervor, dass die Neuentwicklung sowohl bei der Qualmintensität als auch bei der Qualmdauer Vorteile gegenüber auf dem Markt befindlichen Speisern bietet.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere von Kernen, Formen und Speisern in der Gießereitechnik, umfassend die folgenden Schritte:
 - a. Herstellen einer Zusammensetzung, enthaltend
 - i. mindestens ein Phenolharz in fester Form
 - ii. mindestens ein Polyisocyanat, und
 - iii. mindestens einen Feuerfeststoff,
wobei die Zusammensetzung bei einer Temperatur hergestellt wird, die unterhalb der Schmelztemperatur des mindestens einen Phenolharzes liegt;
 - b. Ausformen der Zusammensetzung zu einem Formkörper;
 - c. Erhöhen der Temperatur der Zusammensetzung über den Schmelzpunkt des mindestens einen Phenolharzes zur Aushärtung der Mischung.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei zunächst der mindestens eine Feuerfeststoff mit dem Phenolharz vermischt wird, insbesondere der mindestes eine Feuerfeststoff mit dem Phenolharz umhüllt wird, sodass eine Mischung aus festem Feuerfeststoff und Phenolharz erhalten wird, aus welcher anschließend durch Zugabe des mindestes einen Polyisocyanats die Zusammensetzung hergestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Ausformen zu einem Formkörper in einem beheizten Werkzeug erfolgt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der mindestens eine Feuerfeststoff ausgewählt ist aus der Gruppe von Quarzsand, Olivin, Chromerzsand, Zirkonsand, Vermiculit, künstliche Formstoffe, wie Cerabeads oder Mic-

rospheres.

5. Verfahren nach Anspruch 4 wobei die Microspheres als Mikrohohlkugeln ausgebildet sind, vorzugsweise auf Aluminiumsilikatbasis, insbesondere mit einem hohen Aluminiumoxidgehalt von mehr als etwa 40 Gew.-%, oder einem niedrigeren Aluminiumoxidgehalt von weniger als etwa 40 Gew.-%.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Zusammensetzung exotherme Bestandteile umfasst, insbesondere zumindest ein oxidierbares Metall und ein Oxidationsmittel.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Herstellung des Formkörpers ohne Zusatz eines Lösungsmittels durchgeführt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das mindestens eine Polyisocyanat in einem Lösungsmittel, insbesondere einem aromatischen Lösungsmittel oder einem Fettäureester gelöst wird, in welchem das Phenolharz vorzugsweise nicht oder schlecht löslich ist.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das mindestens eine Polyisocyanat ein Isocyanat mit mindestens 2, insbesondere 2 bis 4, besonders bevorzugt 2 bis 3 Isocyanatgruppen pro Molekül umfasst.
10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Polyisocyanat ein aliphatisches, cycloaliphatisches und/oder aromatisches Polyisocyanat ist, das bei Raumtemperatur vorzugsweise in flüssiger Form vorliegt.

11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Polyisocyanat ein aromatisches Polyisocyanat, insbesondere Diphenylmethandiisocyanat, im Gemisch mit seinen höheren Homologen (polymeres MDI), insbesondere mit einer Funktionalität zwischen 2 und 4 umfasst oder darstellt.
12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Phenolharz einen Novolak umfasst oder darstellt, wobei vorzugsweise der Schmelzpunkt des Phenolharzes bzw. Novolaks zwischen etwa 60 und 120°C, insbesondere zwischen etwa 60 und 110°C, besonders bevorzugt zwischen etwa 60 und 100°C liegt.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Aushärtung bei einer Temperatur von 150°C bis 300°C, insbesondere von 170°C bis 270°C, besonders bevorzugt von 180°C bis 250°C, durchgeführt wird.
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Aushärtung ohne Zusatz eines Katalysators erfolgt.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei der Mischung ein fester und/oder flüssiger Katalysator zur Beschleunigung der Aushärtung zugesetzt wird.
16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Mischung eine Verbindung zur Erniedrigung des Schmelzpunktes des Phenolharzes zugesetzt ist.
17. Formkörper, insbesondere Kerne, Formen sowie Speiser für die Gießereitechnik, erhältlich mit einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16.

18. Formkörper nach Anspruch 17, wobei diese frei von Lösungsmitteln und/oder gasförmigen Katalysatoren sind.

19. Zusammensetzung zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere von Kernen, Formen und Speisern, enthaltend mindestens

- a. ein festes Phenolharz,
- b. mindestens ein Polyisocyanat, und
- c. mindestens einen Feuerfeststoff.

20. Zusammensetzung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Feuerfeststoff Mikrohohlkugeln enthält, vorzugsweise auf Aluminiumsilikatbasis, insbesondere mit einem hohen Aluminiumoxidgehalt von mehr als etwa 40 Gew.-%, oder einem niedrigeren Aluminiumoxidgehalt von etwa 28 bis 33 Gew.-%.

21. Zusammensetzung nach Anspruch 19 oder 20, wobei kein Lösungsmittel für das mindestens eine Phenolharz und/oder kein Lösungsmittel für das mindestens eine Polyisocyanat enthalten ist, und insbesondere jegliches Lösungsmittel fehlt.

22. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 19 bis 21, wobei das mindestens eine Phenolharz einen Novolak umfasst oder darstellt, wobei vorzugsweise der Schmelzpunkt des Phenolharzes bzw. Novolaks zwischen etwa 60 und 120°C, insbesondere zwischen etwa 60 und 110°C, besonders bevorzugt zwischen etwa 60 und 100°C liegt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP 03/13777

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G18/54 B22C1/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G B22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 362 486 A (RÜTGERSWERKE) 11 April 1990 (1990-04-11) page 2, line 40 – page 4, line 19; figures 1–8 ----- DE 21 43 247 A (JURID WERKE) 1 March 1973 (1973-03-01) page 2, line 12 – page 4, line 22; claim 1; example 2 ----- EP 0 022 215 A (BAYER) 14 January 1981 (1981-01-14) page 2, line 12 – page 8, line 25 page 12, line 1 – line 16; claim 1; example 2 ----- -/-	1-22
A		1,19,21
A		19,21

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

20 April 2004

28/04/2004

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In _____ Application No
PCT/_____ 03/13777

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00/36019 A (BAYER) 22 June 2000 (2000-06-22) page 9, line 1 - page 10, line 11 page 12, line 1 - page 17, line 10; claim 1 -----	19,21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Ir Application No
PCT/EP 03/13777

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0362486	A	11-04-1990	AT BR DE DE EP ES MX US	88929 T 8904380 A 3918857 A1 58904272 D1 0362486 A2 2014197 T3 170256 B 5043365 A	15-05-1993 17-04-1990 12-04-1990 09-06-1993 11-04-1990 16-10-1994 12-08-1993 27-08-1991
DE 2143247	A	01-03-1973	DE	2143247 A1	01-03-1973
EP 0022215	A	14-01-1981	DE AT DE EP ES US	2927597 A1 2223 T 3061616 D1 0022215 A1 8104338 A1 4311815 A	15-01-1981 15-01-1983 17-02-1983 14-01-1981 01-07-1981 19-01-1982
WO 0036019	A	22-06-2000	US AU AU BR CA CN EP JP NZ PL WO US	6214265 B1 752006 B2 2173100 A 9916163 A 2355055 A1 1330690 T 1155087 A1 2002532292 T 512387 A 349492 A1 0036019 A1 2001017427 A1	10-04-2001 05-09-2002 03-07-2000 04-09-2001 22-06-2000 09-01-2002 21-11-2001 02-10-2002 20-12-2002 29-07-2002 22-06-2000 30-08-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/13777

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G18/54 B22C1/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G B22C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 362 486 A (RÜTGESWERKE) 11. April 1990 (1990-04-11) Seite 2, Zeile 40 – Seite 4, Zeile 19; Abbildungen 1-8 -----	1-22
A	DE 21 43 247 A (JURID WERKE) 1. März 1973 (1973-03-01) Seite 2, Zeile 12 – Seite 4, Zeile 22; Anspruch 1; Beispiel 2 -----	1,19,21
A	EP 0 022 215 A (BAYER) 14. Januar 1981 (1981-01-14) Seite 2, Zeile 12 – Seite 8, Zeile 25 Seite 12, Zeile 1 – Zeile 16; Anspruch 1; Beispiel 2 ----- -----	19,21
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
 X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
 Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
 & Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
20. April 2004	28/04/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Bourgonje, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte [REDACTED] das Aktenzeichen
PCT/ [REDACTED] 03/13777

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 00/36019 A (BAYER) 22. Juni 2000 (2000-06-22) Seite 9, Zeile 1 - Seite 10, Zeile 11 Seite 12, Zeile 1 - Seite 17, Zeile 10; Anspruch 1 -----	19,21

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte...s Aktenzeichen

PCT/EP 03/13777

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0362486	A 11-04-1990	AT 88929 T BR 8904380 A DE 3918857 A1 DE 58904272 D1 EP 0362486 A2 ES 2014197 T3 MX 170256 B US 5043365 A		15-05-1993 17-04-1990 12-04-1990 09-06-1993 11-04-1990 16-10-1994 12-08-1993 27-08-1991
DE 2143247	A 01-03-1973	DE 2143247 A1		01-03-1973
EP 0022215	A 14-01-1981	DE 2927597 A1 AT 2223 T DE 3061616 D1 EP 0022215 A1 ES 8104338 A1 US 4311815 A		15-01-1981 15-01-1983 17-02-1983 14-01-1981 01-07-1981 19-01-1982
WO 0036019	A 22-06-2000	US 6214265 B1 AU 752006 B2 AU 2173100 A BR 9916163 A CA 2355055 A1 CN 1330690 T EP 1155087 A1 JP 2002532292 T NZ 512387 A PL 349492 A1 WO 0036019 A1 US 2001017427 A1		10-04-2001 05-09-2002 03-07-2000 04-09-2001 22-06-2000 09-01-2002 21-11-2001 02-10-2002 20-12-2002 29-07-2002 22-06-2000 30-08-2001